



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI FÖLDTUDOMÁNYI KAR



KÖZET NANOŐRLEMÉNYEK HATÁSA A KUKORICA ELEMFELVÉTELÉRE ÉS BIOMINERALIZÁCIÓJÁRA

TDK DOLGOZAT

SIPEKI LILLA

ME-MFK, MŰSZAKI FÖLDTUDOMÁNYI ALAPSZAK

TÉMAVEZETŐ:

DR. KRISTÁLY FERENC

TUDOMÁNYOS FŐMUNKATÁRS, ME-ÁFI

Eredetiségi nyilatkozat

„Alulírott Sipeki Lilla, a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karának hallgatója büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és aláírással igazolom, hogy ezt a dolgozatot saját magam készítettem, a benne leírt vizsgálatokat – ha ezt külön nem jelzem – magam végeztem el, és az ismertetett eredményeket magam értem el. Adatokat, információkat csak az irodalomjegyzékben felsorolt forrásokból használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.”

Miskolc, 2021. november 5.

.....

hallgató aláírása

Konzulensi nyilatkozat

Alulírott Dr. Kristály Ferenc, a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Intézetének tudományos főmunkatársa a TDK dolgozatot beadásra alkalmasnak ítélem.

Egyéb megjegyzések, ajánlás:

Miskolc, 2021. november 5.

.....

a konzulens aláírása

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS.....	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	1
2.1. ELEMÉK ÉS FELVÉTELÜK A KUKORICA RÉSZÉIBEN.....	1
2.2. BIOMINERALIZÁCIÓ	3
3. MINTÁK BEMUTATÁSA.....	4
4. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK ÉS MINTAELŐKÉSZÍTÉS.....	5
4.1. RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓS ELJÁRÁS (XRD)	6
4.2. RÖNTGEN FLUORESZCENS SPEKTROMÉTERES VIZSGÁLAT (XRF)	6
4.3. PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPOS ÉS ENERGIADISZPERZÍV SPEKTROMÉTERES VIZSGÁLAT (SEM-EDS).....	7
4.4. MIKROHULLÁMÚ PLAZMA ATOMEMISSZIÓS SPEKTROMÉTERES VIZSGÁLAT (MP- AES).....	8
5. EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE	8
5.1. A TALAJ ÉS A KÖZETŐRLEMÉNYEK JELLEMZÉSE.....	8
5.2. A NÖVÉNYI RÉSZEK ÁSVÁNYTANI FELÉPÍTÉSE	11
5.3. A NÖVÉNYI RÉSZEK SZÖVETSZERKEZETE ÉS KÉMIÁJA	15
6. EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE ÉS KÖVETKEZTETÉSEK	21
7. ÖSSZEFOGLALÁS.....	22
8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	23
9. FELHASZNÁLT IRODALOM	23

1. BEVEZETÉS

Egyetemi tanulmányaim során lehetőségem nyílt részt venni a „Tématerületi Kiválósági Program 2020” „Társadalmi hasznosságot növelő fejlesztések a hazai felszín alatti természeti erőforrások hatékonyabb kiaknázása és hasznosítása területén” projektjében. Feladatom az ásványok és növények kölcsönhatásának kutatása volt, különös tekintettel az ásványi talajjavítók kémiai elemeinek felvételére és hatásukra a szerves anyag fejlődésére. A kutatáshoz kísérleti növényi anyagokat állítottam elő, majd ezeket vizsgáltam kémiai, mikroszerkezeti és ásványtani összetétel szempontjából.

A szakirodalomban főleg kémiai szempontból foglalkoznak a kérdéssel, fő tápelemeket és mennyiségüket határozzák meg, de nem kötik ásványi formákhoz. Én a kutatás során ásványtani módszereket alkalmaztam, így határoztam meg a növény által felvett szerves és szervetlen kristályos alkotókat.

TDK dolgozatomban a kutatás kukoricára kiterjedő részét mutatom be, melynek során a ME-ÁFI laboratóriumában végeztem kísérleteket. Először termőtalajba ültetett kukoricát kezeltem riolit (Bodrogresztúr) és andezit (Nógrádkövesd) nanoőrölt szuszpenziójával egy desztillált vizes kontrollcsoporttal párhuzamosan, majd ezt pamut vattakorongokon ismételtam meg.

A beltéri rövid idejű növesztési kísérlet célja a felvett anyagok zavartalan kimutatása volt, csapadékvíz és egyéb tényezők befolyása nélkül. Így viszont teljes életciklusú növényt nem lehetett vizsgálni, a fejlett, virágzatot és termést hozó növények kísérlete egy későbbi szakaszban történt, az eredmények feldolgozása folyamatban van.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. ELEMEEK ÉS FELVÉTELÜK A KUKORICA RÉSZEIBEN

A kukorica, mint növény senki számára nem ismeretlen, így ebben a fejezetben inkább kémiai és „agromineralógiai” szempontból mutatom be. Mivel a kutatás során csak ezekkel foglalkoztam, így csak a gyökér, szár és levél elemfelvételét ismertetem. Több kutatás irányul a talaj különböző kezelése utáni elembeépülésekre, és kevesebb az alapvető elemeloszlásra a növényben, de szerencsére erre is találunk példát (1. és 2. táblázat). *Latshaw és Miller, 1924* összesített táblázata alapján a legtöbb Si, Ca, Mn, Fe és Al a gyökérzetbe épül be, míg K-ból alig találunk itt. A levél a leggazdagabb P-ban, K-ban és Mg-ban (klorofill), de a szárban egyik elem mennyisége sem kiemelkedő. Ezt élettani szerepe indokolja, ami tápanyag (tehát tápelemek) szállítása a megfelelő növényi részbe, így kisebb mértékben mineralizálódik.

1. táblázat: Elemeloszlás a kukorica levelében és szárában (Latshaw és Miller, 1924)

Plant No.	Organ.	Dry weight.	ELEMENTS.												
			Carbon.	Oxygen.	Hydrogen.	Nitrogen.	Phosphorus.	Potassium.	Calcium.	Magnesium.	Sulphur.	Iron.	Silicon.	Aluminum.	Chlorine.
			PERCENTAGE OF THE ELEMENTS, DRY BASIS.												
1	Leaves.....		41.18	45.28	5.75	1.16	0.169	1.57	0.56	0.25	0.25	0.070	2.44	0.075	0.34
2	do.....		40.85	44.49	6.20	1.40	.202	1.57	.38	.23	.23	.073	2.20	.086	.43
3	do.....		42.25	43.35	5.77	1.43	.225	1.32	.46	.20	.23	.081	2.69	.074	.073
4	do.....		40.85	44.24	5.82	1.21	.186	1.54	.49	.17	.24	.058	2.57	.071	.154
5	do.....		41.22	41.95	5.78	1.32	.256	1.38	.47	.20	.23	.070	3.05	.063	.115
1	Stem.....		43.96	43.91	5.66	.88	.073	1.64	.14	.14	.15	.052	.43	.016	.40
2	do.....		44.08	42.90	5.83	.94	.093	1.09	.19	.18	.13	.040	.30	.014	.40
3	do.....		46.35	42.50	6.00	.50	.072	1.12	.14	.12	.16	.046	.41	.012	.13
4	do.....		44.35	45.00	5.93	.85	.081	1.13	.20	.14	.17	.046	.49	.012	.072
5	do.....		43.80	45.20	6.08	1.02	.124	1.16	.20	.21	.17	.074	.47	.012	.12

2. táblázat: Elemeloszlás a kukorica gyökerében (Latshaw és Miller, 1924)

Plant.	Dry weight.	ELEMENTS.												
		Carbon.	Oxygen.	Hydrogen.	Nitrogen.	Phosphorus.	Potassium.	Calcium.	Magnesium.	Sulphur.	Iron.	Silicon.	Aluminum.	Chlorine.
		PERCENTAGE OF THE ELEMENTS, DRY BASIS.												
A.....		42.50	46.14	5.93	1.27	0.141	0.27	0.58	0.18	0.28	0.43	6.63	0.89	0.12
B.....		43.37	45.80	5.79	1.24	.122	.57	.56	.17	.25	.44	4.89	.94	.09
C.....		43.35	43.15	6.01	1.27	.121	.56	.64	.18	.23	.45	3.38	.89	.10
D.....		42.65	42.05	5.56	1.40	.101	.37	.72	.15	.24	.50	4.17	1.15	.12
E.....		39.70	40.78	5.33	1.16	.113	.65	.56	.16	.23	.76	3.13	1.02	.11

Celik és társai, 2010 kutatása alapján a mesterségesen növelt K és Fe tartalom pozitívan hat a kukorica levelének és gyökerének szárítás utáni tömegére. A növény Fe felvétele folyamatosan nőtt a Fe és K adagolásával, majd a K maximum szintjét elérve csökkent, ezzel együtt a levél és gyökér P, Mg és Ca tartalma is. Tehát kis mennyiségű K és Fe hasznos is lehet, de nagyobb mennyiségekre már nem reagál pozitívan a növény. Én a kutatásom során kifejezetten Fe-adalékot nem alkalmaztam, de az andezitben jelentős Fe-tartalom is jellemző.

Nehézfémekkel szennyezett talajon vizsgált kukoricák esetében a S, Ca, K és Mg koncentráció a levelekben a legmagasabb, a Cu, Fe, Mn és Zn értékei a gyökerekben a legmagasabbak, a szárban és magban a legalacsonyabbak, a többi elem egyenletesen oszlik el a növényi részek között (Fässler és társai, 2010).

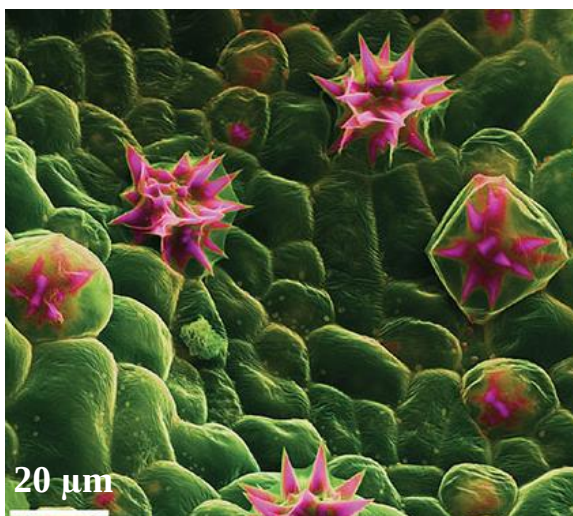
Nátriumos kezelés hatására lineárisan nő a kukorica Zn felvétele, amit a levélben tárol (Wenger és társai, 2010), de Ca-adalék hozzáadásával csökken a N, P, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn és Na beépülés (Celik és társai, 2014). K-tartalmú trágya alkalmazása során az elemek növényi részek közötti eloszlása kiegyenlítődik (Hao és társai, 2010).

2.2. BIOMINERALIZÁCIÓ

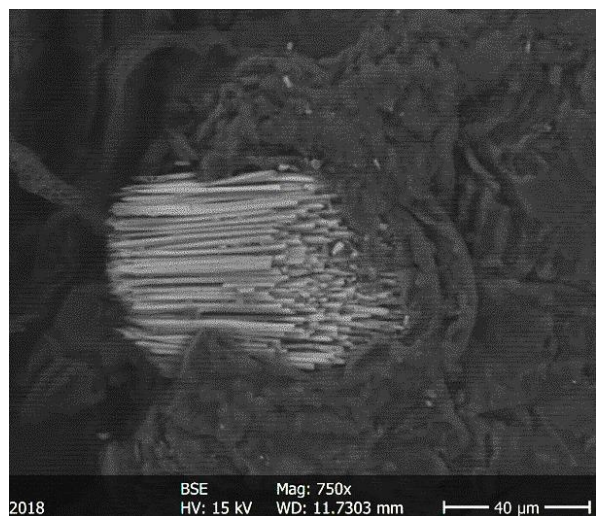
Biomínerezalizációnak hívjuk azon folyamatok összességét, amelyek során élő szervezetek hoznak létre ásványokat. A biológiai ásványképződés abban különbözik a geológiaiától, hogy az ásvány kristályszerkezetét biológiai mátrixanyagok szabályozzák, de ide sorolható azon ásványfelhalmozódások esete is, amikor tápelemek sejtközi zárványszerű halmazban – lerakódásként válnak ki. Ezen ásványi lerakódások a növények részeként szerepet játszanak a sejtek kation- és anionkoncentrációjának szabályozásában. Főbb típusai a kalcium-foszfátok, kalcium-karbonátok, vas bioásványok és amorf kavasavak vagy szilícium-dioxidok (Gyurcsik és társai, 2010). Saját kutatási eredmények alapján, de szakirodalmi adatok szerint is fontos ásványcsoport még az oxalátok, főleg Ca kationnal (Sipeki, 2019).

Ha kemény növényi sejtekre gondolunk, főleg a fakéreg juthat eszünkbe (cellulóz és lignin), de a legtöbb szövetes (magasabb rendű) növénynek van minerezalizálódott szöвете, például egyes kaktuszok száradás utáni tömegét 85% kalcium-oxalát teszi ki (Cheavin, 1938). Alacsonyabb rendű fajok esetén sem kell sokáig keresgelnünk, algák esetében sem ritka a száradás utáni tömeg 80-90%-os kalcium-karbonát tartalma (Pentecost, 1980).

A biomineralizáció folyamata három közegben mehet végbe: oxalátok képződnek a vakuólumban (sejtszervecske), karbonátok a cisztolitokban és Si-tartalmú ásványok a sejtek közötti térben (Arnott. 1982). A minerezalizáció gyakran a sejtek tönkremeneteléhez vezethet, például egy bizonyos méretet elérve az oxalát kiszúrja a sejtfalet, ami összeomlik (1. bal oldali ábra, Ensikat és Weigend, 2019 alapján). Viszont gyakran a sejtközi térben fejlődnek ki a kristályaggregátumok, a fölös Ca lekötésére (1. jobb oldali ábra, Sipeki, 2018).



Hamis színes elektronmikroszkópos kép
lótusz leveléről



BSE felvétel szőlőgyökérben képződött oxalát
tükről

1. ábra: Ca-oxalátok különböző kifejlődési formában

A szakirodalomban megismert példák alapján a mikroszkópai módszerek mellé fontos kiegészítő vizsgálat a diffrakció, pl. az ásványok azonosításához is használt röntgen-pordiffrakciós módszer.

3. MINTÁK BEMUTATÁSA

A vizsgálatok során kukorica (*Zea mays*) magot ültettem termőtalajba (2. ábra), és kezeltem nanoriolit és nanoandezit szuszpenziókkal (ezek összetételét az eredmények fejezetben mutatom be), majd ezt pamut vattakorongokon ismételttem meg (3. és 4. ábra). Minden esetben meghagytam egy kezeletlen kontrollcsoportot, ami csak a desztillált vizes öntözésben vett részt. A növények 4 hétig növekedtek, majd növényi részek alapján különítettem el őket. Az elkülönítés gyökér, szár és levél alapján történt, de a juvenilis kukoricák szára nem minden esetben fejlődött még ki jól, mennyiségük nem volt elegendő porításhoz. Az előző fejezetben összesített szakirodalmi kutatás alapján így a szárat nem vizsgáltam külön, de a korábbi ismert eredményeit fontosnak tartottam, mert elemeloszlás szempontjából szövetei már jelen vannak, akár a levéltől el nem választott állapotban.



2. ábra: Kukorica termőtalajban, különböző növekedési fázisaiban, balról jobbra: sima, riolit, andezit



sima

andezit

riolit

3. ábra: Kukoricák csírázása vattakorongon



4. ábra: Kukorica mag vattakorongon

4. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK ÉS MINTAELŐKÉSZÍTÉS

Mintaelőkészítés során a talajmintából először szárítószekrény igénybevételével párologtattam el a vizet 60 °C-on, így 15,98% volt a tömegvesztése, majd porcelán- és achátmoszarus porítással értem el a vizsgálathoz szükséges 5 µm-esnél kisebb szemcseméret-tartományt. Az agyagfrakció leválasztásához ülepitést alkalmaztam. A kőzetek és őrlmények anyagát a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetéből kaptam, Márkus Izabella Rebeka és Dr. Rácz Ádám révén.

A növényi mintákat 40 °C fokon szárítottam, a 3. táblázatban szemléltetem a veszteségek mértékét.

3. táblázat: Száradási veszteségek

	veszteség [m/m%]
talaj andezit	49,54
talaj sima	67,79
talaj riolit	59,45
pamacs andezit	25,63
pamacs sima	21,19
pamacs riolit	40,48

Ezután különítettem el a mintákat növényi részek szerint gyökérre és levélre, majd kávédaráló és porcelánmozsár segítségével porítottam.

4.1. RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓS ELJÁRÁS (XRD)

Az XRD vizsgálatok Bruker pordiffraktométerrel lettek végrehajtva, Cu K-alfa sugárzással, 40 kV és 40 mA generátor beállításokkal. A növényi részek Göbel tükörrel előállított párhuzamos geometriában, Vantec1 helyzetérzékelő detektorral voltak megmérve, D8 Advance készüléken (Dr. Kristály Ferenc által optimalizált eljárás). A talaj és kőzetminták D8 Discover készüléken, Bragg-Brentano geometriában, LynxEye XE-T helyzetérzékelő detektorral voltak megmérve. A mérések a $2-70^{\circ}2\theta$ szögtartomány, $0,007^{\circ}2\theta$ lépésköz, 14,5 mp/lépés rögzítési sebességgel készültek. A felvételeket DiffracPlus EVA szoftverben, Search/Match algoritmussal értékeltem ki, Dr. Kristály Ferenc segítségével.

Az XRD (*X-ray powder diffraction*) vizsgálati módszere a fotonok rugalmas szóródásán alapul, segítségével a kristályos anyagok szerkezetéről kapunk információt. A vizsgálandó minta kristályrácsa eltéríti a rábocsátott röntgensugarakat, így azok elhajlásából, diffrakciójából keletkező szórást rögzítve tudjuk azonosítani a mintát alkotó kristályos alkotókat, tehát magukat az ásványokat is (Hegman és társai, 2011).

4.2. RÖNTGEN FLUORESZCENS SPEKTROMÉTERES VIZSGÁLAT (XRF)

Az XRF mérések Rigaku Supermini 200 készülékkel lettek végrehajtva, 200 W-os Pd röntgensővel, 4 mA áramerősség és 50 kV gyorsító feszültség mellett, LiF200 / PET / XR25 kristályokkal, Móricz Ferenc által.

A röntgen fluoreszcens spektroszkópia (*X-ray fluorescence spectroscopy*) az elemek karakterisztikus röntgensugárzásán alapuló analitikai módszer. Működési elve a röntgen diffrakcióéhoz hasonló, de a diffrakció helyett itt gerjesztést idézünk elő a besugárzással, hogy

a mintát alkotó elemekre kapjunk kvalitatív és kvantitatív elemzést (ne pedig a kristályos anyagokra) (Galbács és társai, 2013).

Az XRF-vizsgálatra való mintaelőkészítés is porítást igényelt, ez az előző fejezetekben taglaltakhoz hasonlóan zajlott, porcelán mozsárral elérhető mérettartományig. A vizsgálatot két talajmintán végeztem el a homogenitás érzékeltetése céljából.

4.3. PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPOS ÉS ENERGIADISZPERZÍV SPEKTROMÉTERES VIZSGÁLAT (SEM-EDS)

A SEM-EDS vizsgálatok JEOL JXA-8600 Superprobe W-katódos elektronmikroszkóppal, 20 kV gyorsítófeszültséggel, 10 nA mintaárammal és 120 sec gyűjtési idejű EDS spektrumok mérésével történtek, Dr. Kristály Ferenc segítségével.

A pásztázó elektronmikroszkóp (*Scanning Electron Microscope, SEM*) olyan elektronoptikai eszköz, ami a gyorsított elektronok rövid hullámhosszát kihasználva akár nanométeres (10^{-9} m) felbontásra is képes. A felgyorsított elektronok a minta tulajdonságaitól függően áthaladnak rajta, visszaszóródnak, vagy másodlagos elektronokat és röntgensugárzást váltanak ki. A mintát elhagyó elektronokat és sugárzást detektorokkal rögzítjük, majd a karakterisztikus (minden elemre egyedileg jellemző) röntgensugárzás segítségével pontonként azonosíthatjuk a kémiai alkotókat és mennyiségüket. A visszaszórt és másodlagos elektronok az anyag összetételéről és morfológiájáról adnak információt (Hegman és társai, 2011).

Ezt a vizsgálatot is az előzőleg kiszárított mintákon lehet elvégezni, majd a töltődés elkerülése végett a minták grafit vezetőréteget és rézszalagos földelést kaptak. Az 5. ábrán a vizsgálatához előkészített, de még nem földelt minták láthatóak.



5. ábra: Növényi minták SEM-EDS vizsgálatra előkészítve

4.4. MIKROHULLÁMÚ PLAZMA ATOMEMISSZIÓS SPEKTROMÉTERES VIZSGÁLAT (MP-AES)

Az elemzés egy Agilent 4210 típusú mikrohullámú plazma atomemissziós spektrofotométerrel készült. A műszer különlegessége, hogy az ICP-hez hasonlóan plazmában történik az atomizálás és gerjesztés, viszont ez a plazma mikrohullámmal gerjesztett, nitrogéngáz alapú, amit egy nitrogén generátor dúsít a gép számára a levegő nitrogénjéből. A plazma hőmérséklete 5000 K, ami miatt az érzékenysége elmarad az ICP-hez képest, így a kimutatási határ, mért elemtől, valamint a háttérmátrixtól függően ppm és ppb tartomány között mozog. Az ICP-hez hasonlóan multieleemes mérést tesz lehetővé ez a készülék is (Balaram, 2020).

A biomineralizált anyagok jelentős része vízzel oldható, ezért desztillált vízben kiáztatást végeztem. Ehhez a levelek korábban előkészített, kiszáritott és leporított mintáit használtam fel (tömegük a 4. táblázatban látható), három percig ultrahangoztam, két óra állás után megint 3 percig ultrahangoztam, majd ezt másnap is (~19 óra állás) megismételtem. Az oldatok térfogata minden esetben 22,5 ml.

4. táblázat: MP-AES vizsgálatra használt minták tömege

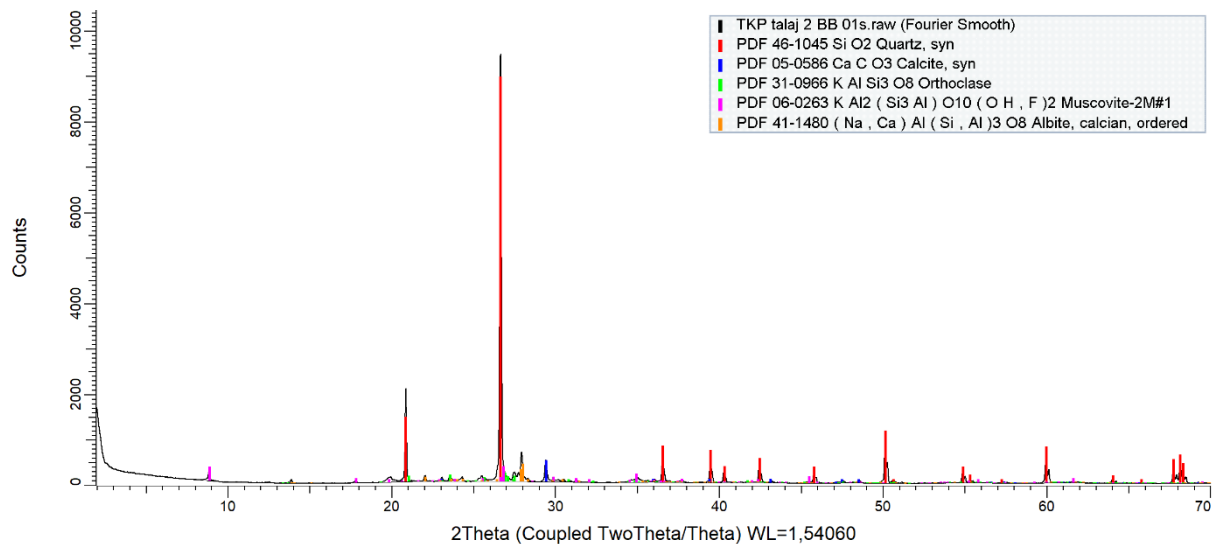
(g)	por	desztillált víz
andezites levél pamacsról	0,04	21,49
riolitos levél pamacsról	0,03	21,85
sima levél pamacsról	0,01	22,18
andezites levél talajból	0,04	22,00
riolitos levél talajból	0,05	20,11
sima levél talajból	0,05	22,25

A vizsgálatot Dr. Tóth Márton végezte, előtte nedves roncsolást alkalmazott, 5 ml mintához 3 ml 8.8M hidrogén-peroxidot adott, majd 3 perc forralás után 2 ml tömény salétromsavval, 2 perc forralás után desztillált vízzel egészítette ki.

5. EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE

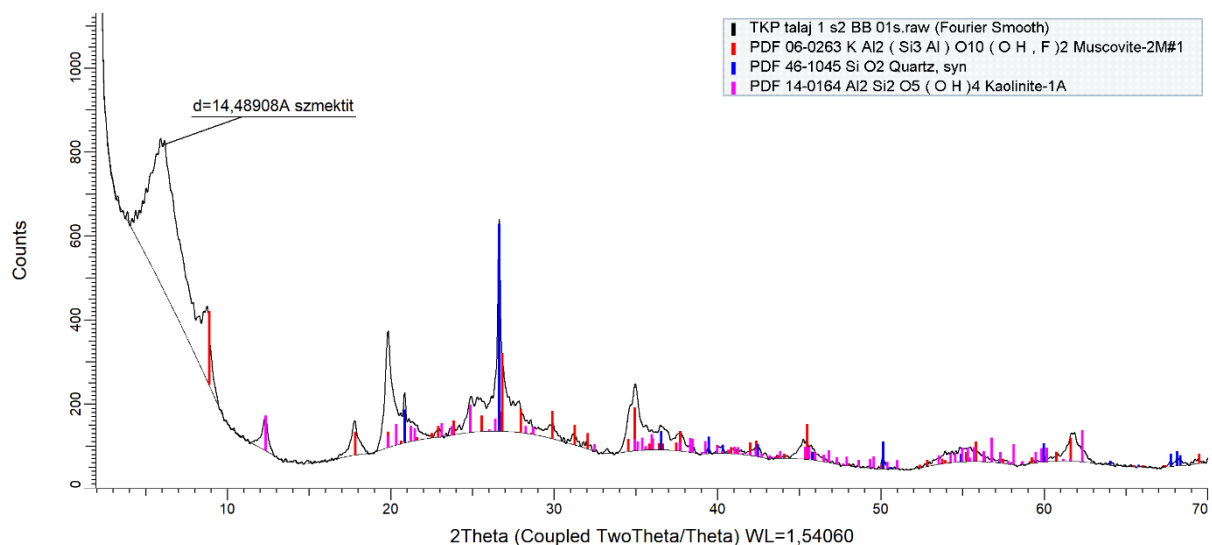
5.1. A TALAJ ÉS A KÖZETÖRLEMÉNYEK JELLEMZÉSE

A talajban XRD segítségével kvarcot (SiO_2), kalcitot (CaCO_3), ortoklász (KAlSi₃O₈), muszkovitot (KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂) és albitot (NaAlSi₃O₈) azonosítottam (6. ábra).



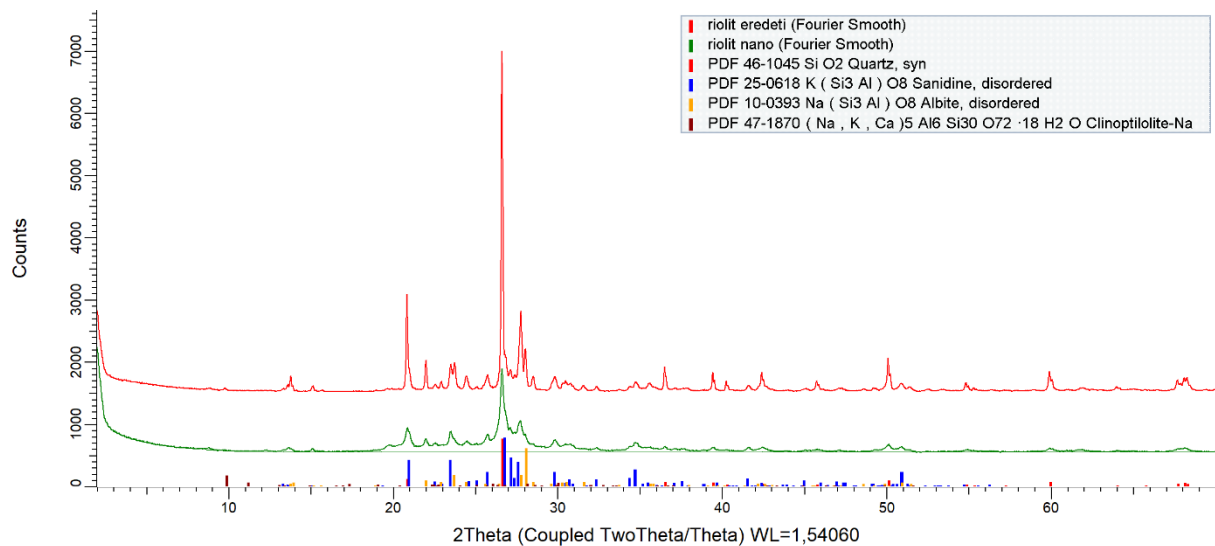
6. ábra: A talajminta XRD eredményei

Az agyagfrakció jelentős amorftartalommal rendelkezett, ami az alapgörbe megemelkedésében nyilvánul meg. Duzzadó agyagásványokat, muszkovitot és kaolinitet ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) azonosítottam (7. ábra).

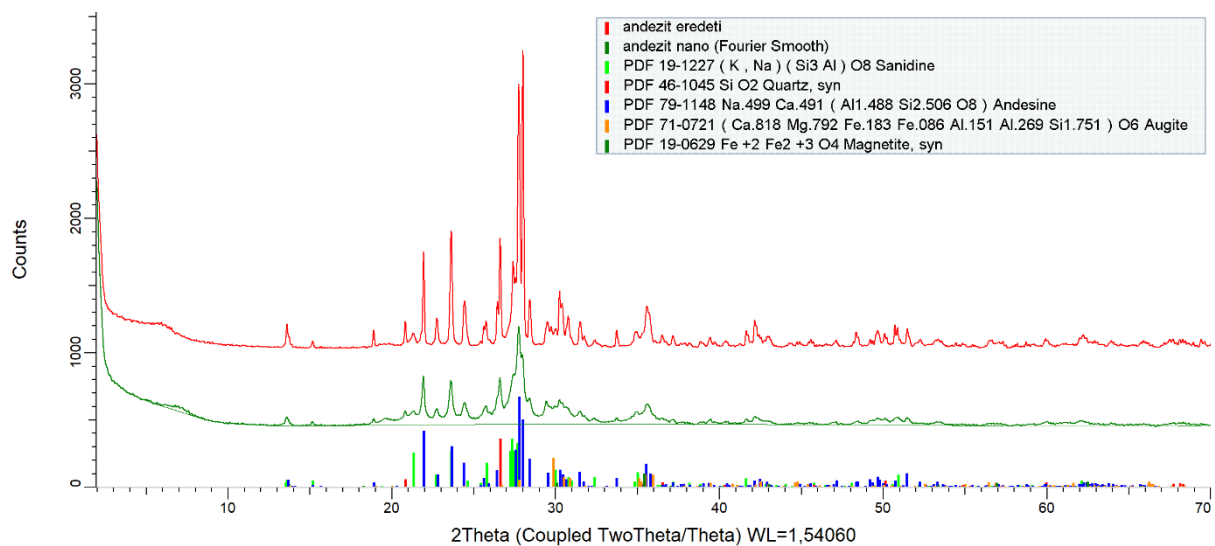


7. ábra: A talajminta agyagfrakciójának XRD eredményei

A növények kezelésére szolgáló nanoőrleményeket is megvizsgáltam ezzel az eljárással. A riolit szuszpenziójában kvarc, szanidin $[(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, albit és klinoptilolit van jelen (8. ábra), az andezit pedig szanidint, kvarcot, andezint, augitot és magnetitet ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$) tartalmaz (9. ábra). 4,5 Å-nél az 110 orientációjú agyagásványok, 14,5 Å-nél pedig a szmektitek csúcsa jelenik meg.



8. ábra: A riolit XRD vizsgálatának eredményei



9. ábra: Az andezit XRD vizsgálatának eredményei

A talaj XRF-es vizsgálata két mintán történt, ezek eredménye közel azonos, így kijelenthetjük, hogy a talaj elemeloszlása homogén. Főelemek közül legnagyobb mennyiségben a Si és Al, legkisebb mennyiségben pedig a S és Mn van jelen (5. táblázat). Nyomelemek közül kiemelkedik a Ba és Zr koncentráció (6. táblázat).

5. táblázat: A vizsgált talajminták XRF-eredményei, főelemekre nézve, tömegszázalékban

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S
talaj-1	64,4	13,3	1,37	4,57	0,65	2,13	4,23	0,145	0,831	0,251	0,12
talaj-2	64,7	13,5	1,37	4,37	0,67	2,14	4,36	0,155	0,864	0,289	0,13

6. táblázat: A vizsgált talajminták XRF-eredményei, nyomelemekre nézve ppm-ben

	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	Ba	As	Cr	Co	Ni	Zr
talaj-1	37	244	65	89	106	523	<10	91	<10	38	318
talaj-2	40	281	69	90	110	558	13	98	12	39	320

A kőzetörlemények XRF-eredményei szerint a riolitot főleg Si, Al, K és Na, az andezitet pedig Si, Al, Ca és Fe alkotja (7. táblázat).

A veszélyes nyomelemek mennyisége mind a talaj, mind a kőzetörlemények (8. táblázat) esetében minimális, egészségre nem ártalmas.

7. táblázat: A vizsgált kőzetminták XRF-eredményei, főelemekre nézve, tömegszázalékban

	SiO₂	Al₂O₃	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	Fe₂O₃	MnO	TiO₂	P₂O₅	S
riolit	74,4	14,5	0,29	0,37	3,40	4,40	1,21	0,017	0,090	0,007	0,015
andezit	54,5	17,2	1,32	8,33	2,45	2,06	6,47	0,122	1,007	0,205	0,019

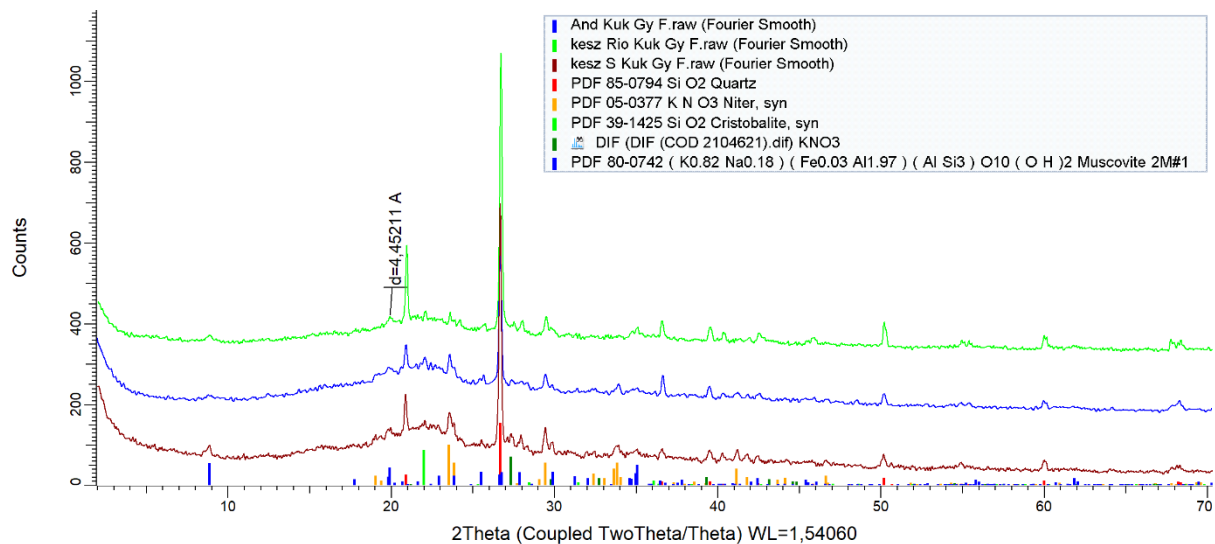
8. táblázat: A vizsgált kőzetminták XRF-eredményei, nyomelemekre nézve ppm-ben

	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	Ba	As	Cr	Co	Ni	Zr
riolit	34	115	42	233	17	116	5	42	<5	11	133
andezit	133	88	9	68	231	232	<5	123	5	22	139

Az elvégzett XRF-vizsgálatok minden esetben alátámasztják az XRD eredményeit is.

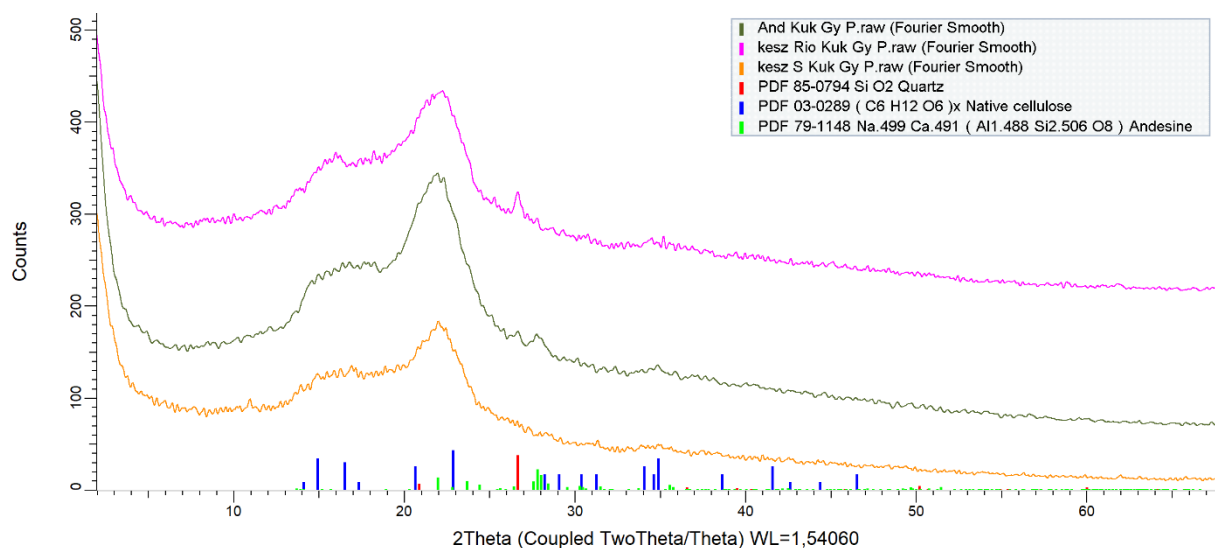
5.2. A NÖVÉNYI RÉSZEK ÁSVÁNYTANI FELÉPÍTÉSE

A 10. ábrán a talajban termett kukorica gyökerének XRD-görbéit láthatjuk, ásványi alkotóik azonosak, csak a csúcsok magasságában van eltérés. Kvarcot, krisztobalitot, muszkovitot és kétféle kálium-nitrátot figyelhetünk meg. A nagyobb csúcsokkal megjelenő formája a niter (kálisalétrom), míg kisebb arányban egy hexagonális, ásványként nem ismert módosulat látható. Az azonosíthatatlan csúcsok a talajból gyökerre ragadt agyagásványok, a muszkovit és kvarc jelenlétét is ezzel magyarázom.



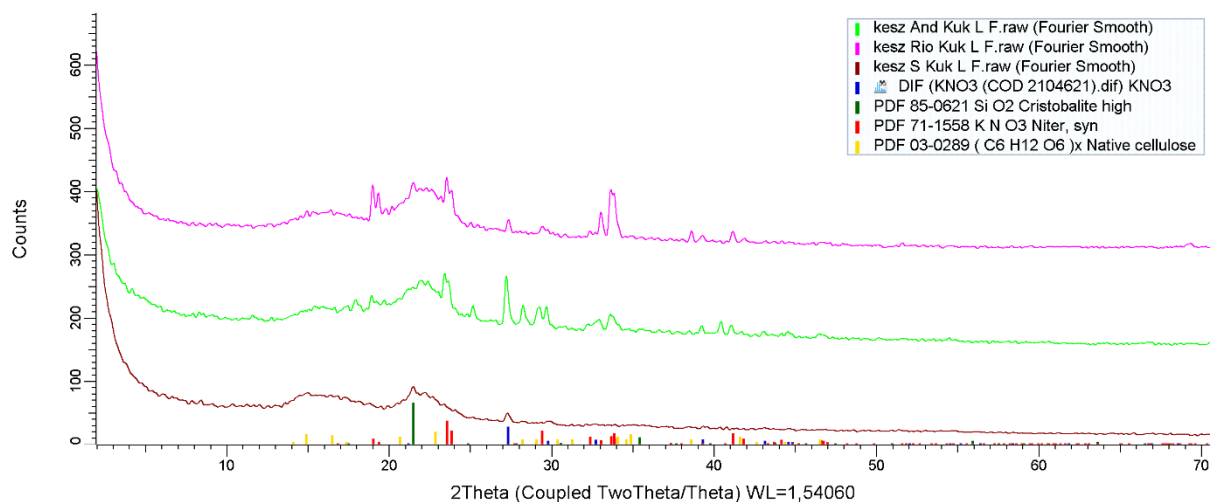
10. ábra: Talajban termett kukorica gyökerének XRD-görbéi (fentről lefelé: riolitos, andezites, sima)

A vattakorongon termett kukorica gyökerében (11. ábra) XRD-vel kvarcot és andezint azonosítottam. A görbék háttéremelkedését jelen esetben az amorf cellulóz adja, ezeken a mintákon a kevesebb kristályos alkotó miatt intenzívebben látszik. Az andezin és kvarc a szuszpenzióból tapadhatott a gyökér felületére.



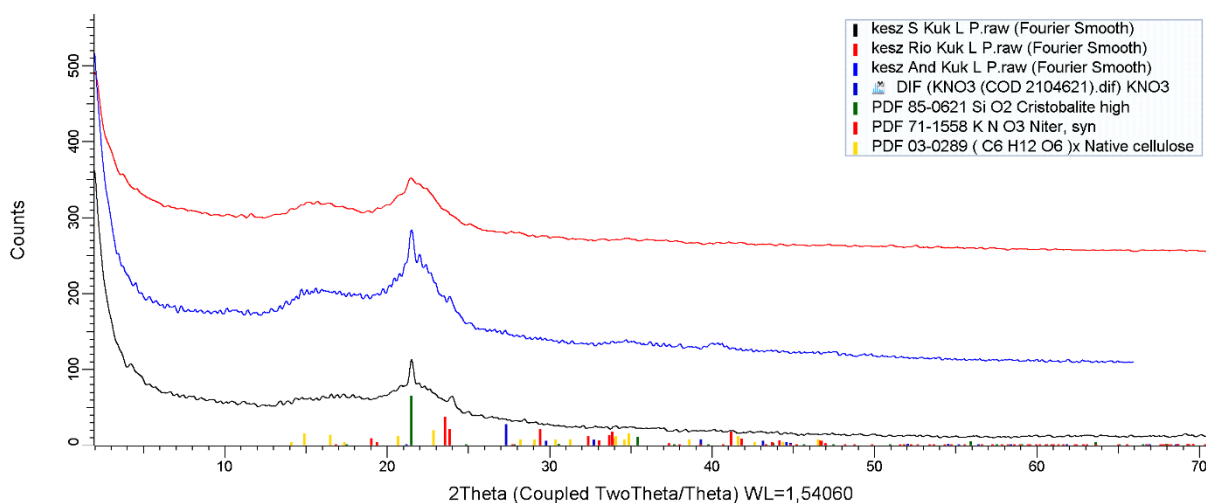
11. ábra: Vattakorongon termett kukorica gyökerének XRD-görbéi (fentről lefelé: riolitos, andezites, sima)

A levélminták eredményei (12. és 13. ábra) hasonló jelenséget mutatnak, azzal a különbséggel, hogy a K-nitrátok aránya növekszik.



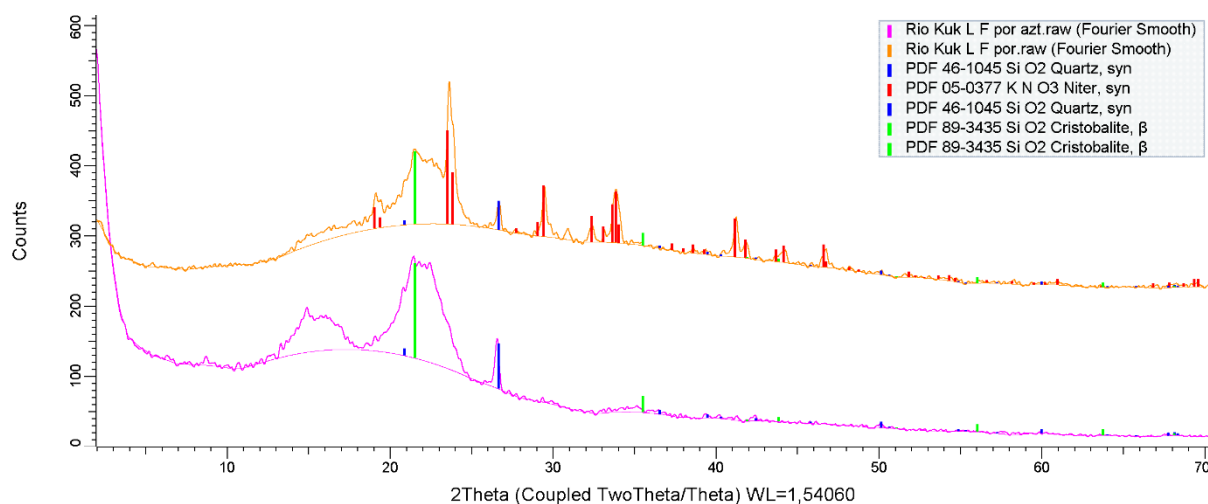
12. ábra: Talajban termett kukorica levelének XRD-görbéi (fentről lefelé: riolitos, andezites, sima)

A niter nagyobb mértékben a riolittal kezelt esetben fejlődik. Emellett az andezittal kezelt mintában kvarc ($25,5^\circ 2\theta$) és kalcit ($28^\circ 2\theta$) is jelen van. A vattakorongon nőtt minták esetében csak minimális mineralizáció figyelhető meg, kivétel a cristobalit.



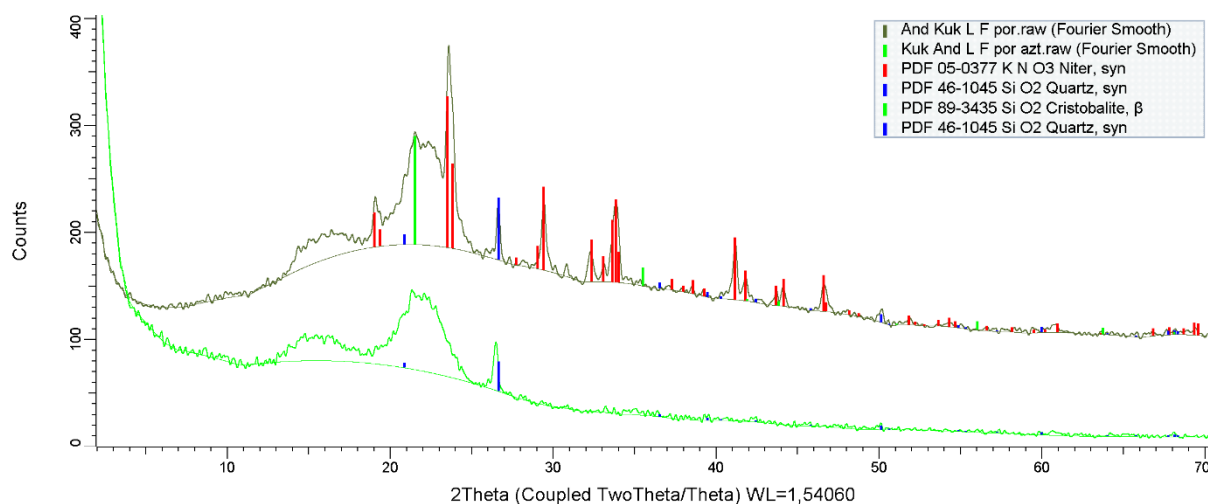
13. ábra: Vattakorongon termett kukorica levelének XRD-görbéi (fentről lefelé: riolitos, andezites, sima)

A 14-16. ábrákon desztillált vízben kiáztatott leveleken végzett XRD méréseket hasonlítok össze az előző pormintákkal. Az áztatás utáni görbéken nem láthatunk azonosítható ásványokat, a cellulózon és kvarcon kívül minden kioldódott.

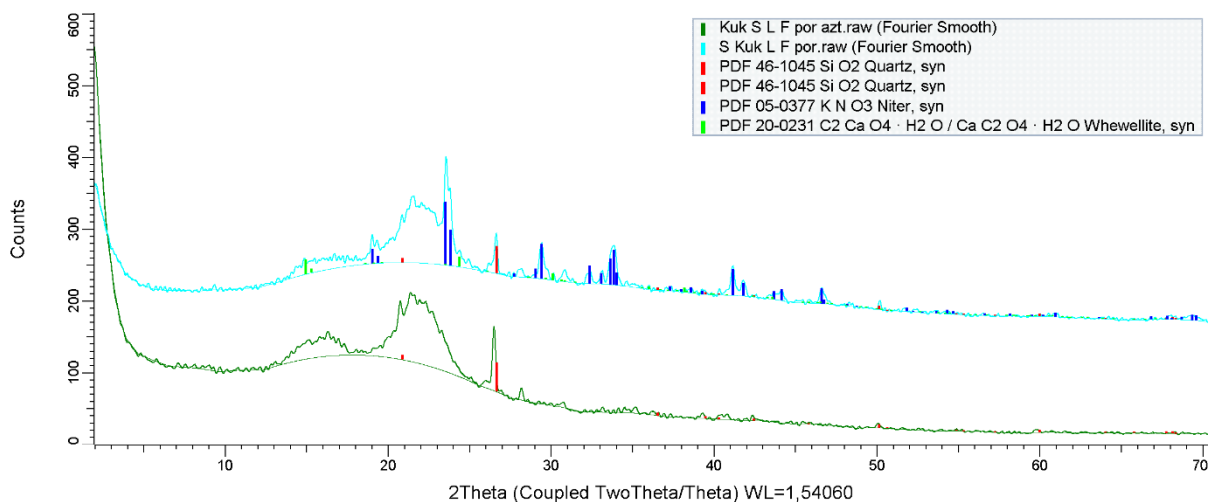


14. ábra: Talajban termett riolitos kukorica levelének XRD-görbéi (fent áztatás előtt, lent áztatás után)

Ezekben az eredményekben megjelent a SAXS (*small-angle X-ray scattering*) jel, a görbék kezdeti meredeksége, amit akkor figyelhetünk meg, ha a minta jelentős nanofrakcióval (<100 nm) rendelkezik, észleléséhez kisszögű röntgenszórás mérése szükséges (Tsukimura és társai, 2021). A Göbel-tükör és Vantec1 detektor 1° nyílásszögű használata lehetővé teszi ennek a jelnek a mérését, de részletes számolásokra nem alkalmas.



15. ábra: Talajban termett andezites kukorica levelének XRD-görbéi (fent áztatás előtt, lent áztatás után)



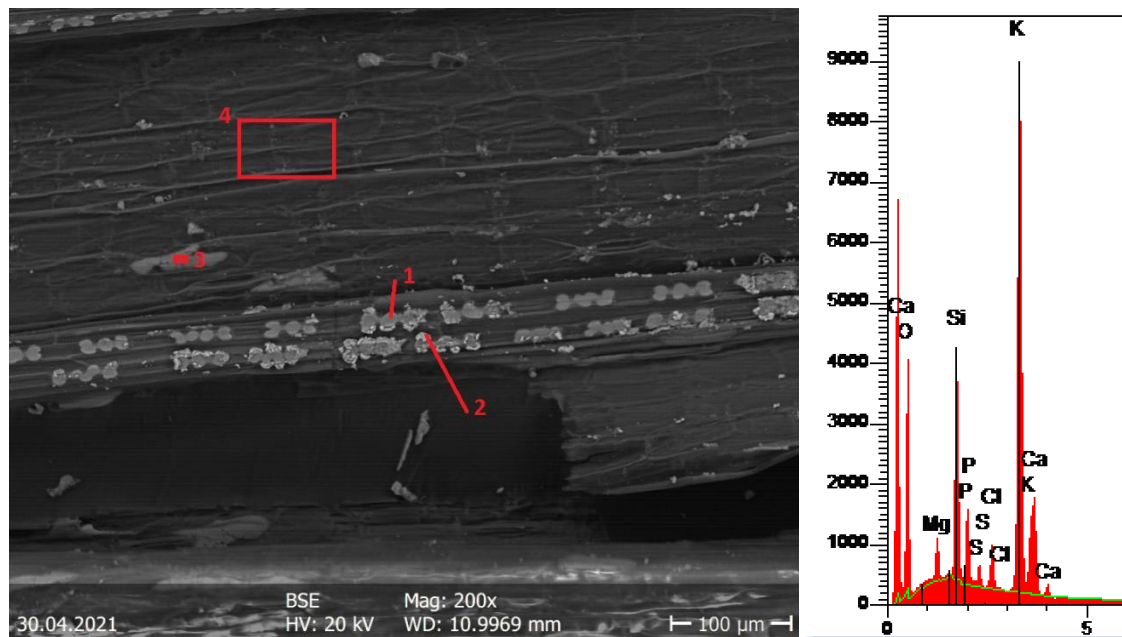
16. ábra: Talajban termelt sima kukorica levelének XRD-görbéi (fent áztatás előtt, lent áztatás után)

5.3. A NÖVÉNYI RÉSZEK SZÖVETSZERKEZETE ÉS KÉMIAJA

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok során a pamacson és talajban nőtt andezites, riolitos és sima kukoricák levelén végeztem méréseket, mivel ezek esetében lehetett egyértelműen azonosítani a mineralizációt. A pontokat különböző morfológiai felépítésük alapján választottam ki, hogy minél átfogóbb képet kaphassak a szövetek elemi összetételéről.

Legnagyobb arányban a C volt jelen az összes mért ponton, mivel a minták szerves természetűek. Ez néhol megakadályozott minket a kívánt minőségű felvételek elkészítésében, valamint egyes részek alaposabb megvizsgálásában is, az illó komponensek kipárolgása miatt.

A 17. ábrán andezites talajban termelt kukorica levelének BSE felvételét láthatjuk, az egyes pont egy SiO_2 halmaz (kristály?), a hármask pont egy K-tartalmú ásványt, a kettes pont pedig egy ezzel borított SiO_2 halmazt jelöl (EDS spektrum: 17. ábra). A magas K- és O-tartalmú ásványi kiválások a K-nitrátoknak felelnek meg, de a N-t a használt EDS detektor nem detektálja megfelelően. A négyes pontban, növényi alapszövetben végzett mérés eredményeit a 9. táblázat tartalmazza, legnagyobb mennyiségben a K van jelen.

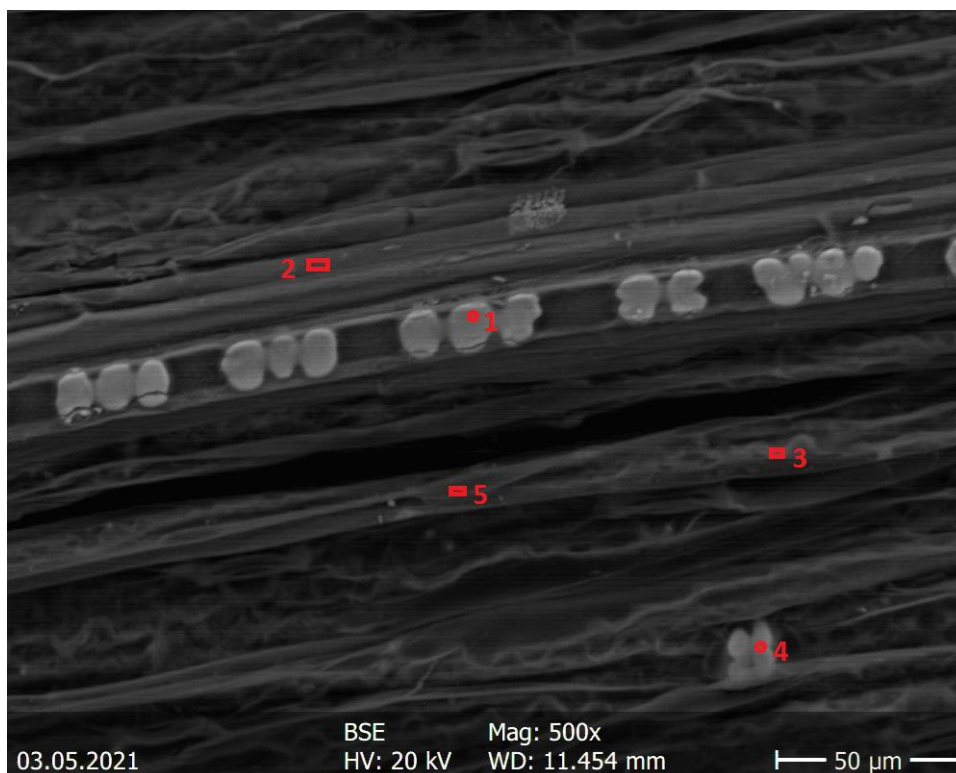


17. ábra: Andezites talajban termett kukorica levelének BSE felvétele és 2. pontjának EDS spektruma

9. táblázat: A 17. ábrán számozott mérések eredményei tömegszázalékban

	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
4	72,98	20,95	0,53	0,84	0,25	0,48	0,35	0,52	0,93	1,33	0,83

Riolittal kezelt talajban termett kukorica levelének BSE felvételét mutatom be a 18. ábrán. Egyes és négyes pontjai egy-egy SiO_2 halmazt (kristályt?) jelölnek, míg a többi pont eredményeit a 10. táblázat tartalmazza. A hármas és ötös mérés ugyanazon rost mentén történt, elemösszetételük is közel azonos, míg a kettes pontban tőlük távolabb jóval alacsonyabb a K és magasabb Si koncentrációja.

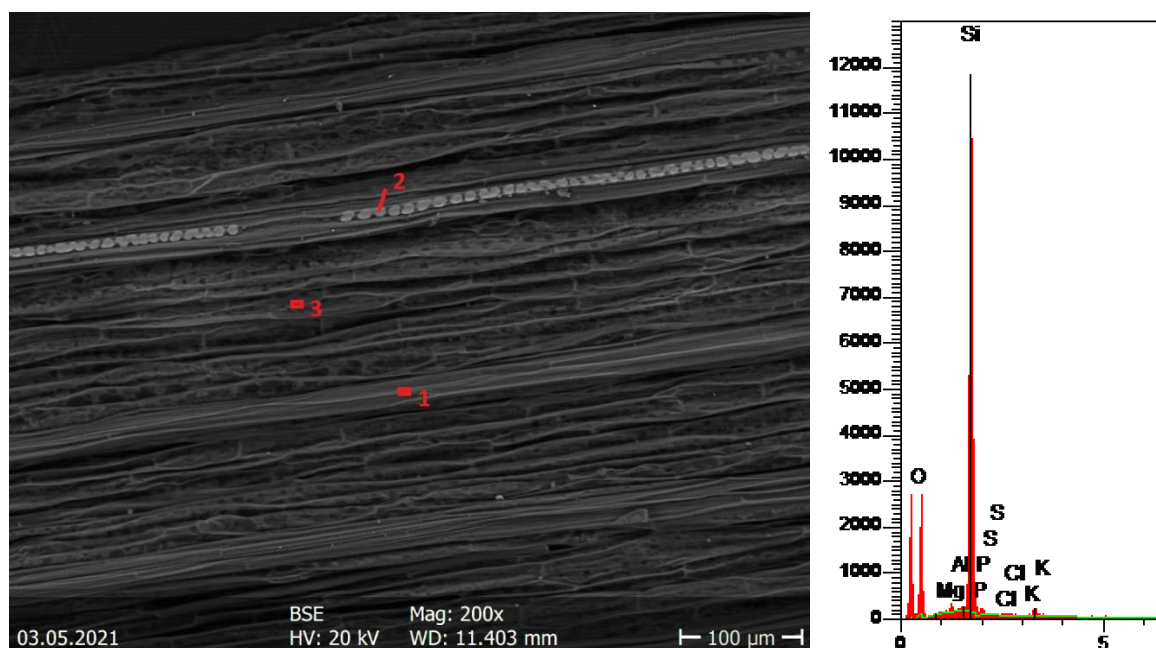


18. ábra: Riolitos talajban termett kukorica levelének BSE felvétele

10. táblázat: A 18. ábrán számozott mérések eredményei tömegszázalékban

	C	O	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca
2	70,27	23,42	0,27	0,61	0,17	0,15	0,60	3,76	0,76
3	68,93	19,70	0,29	0,09	0,42	0,40	0,65	7,20	2,31
5	70,35	18,45	0,20	0,17	0,42	0,39	0,68	6,82	2,52

A talajban termett kukorica leveléhez hasonlóan a vattakorongoson is megfigyelhetünk SiO_2 biomineralizációt, EDS spektrumukat az 19. ábrán mutatom be. A 11. táblázatban a mérések eredményeit láthatjuk, hasonló morfológiájú szövetben, mint a talajban termett kukoricáé a 18. ábrán és 10. táblázatban. Viszont a rost mentén mért ponton itt alacsonyabb a K-, és magasabb a Si-tartalom, pont fordítva, mint a talajban termett példánynál. Ezen kívül itt megjelenik az Al is.

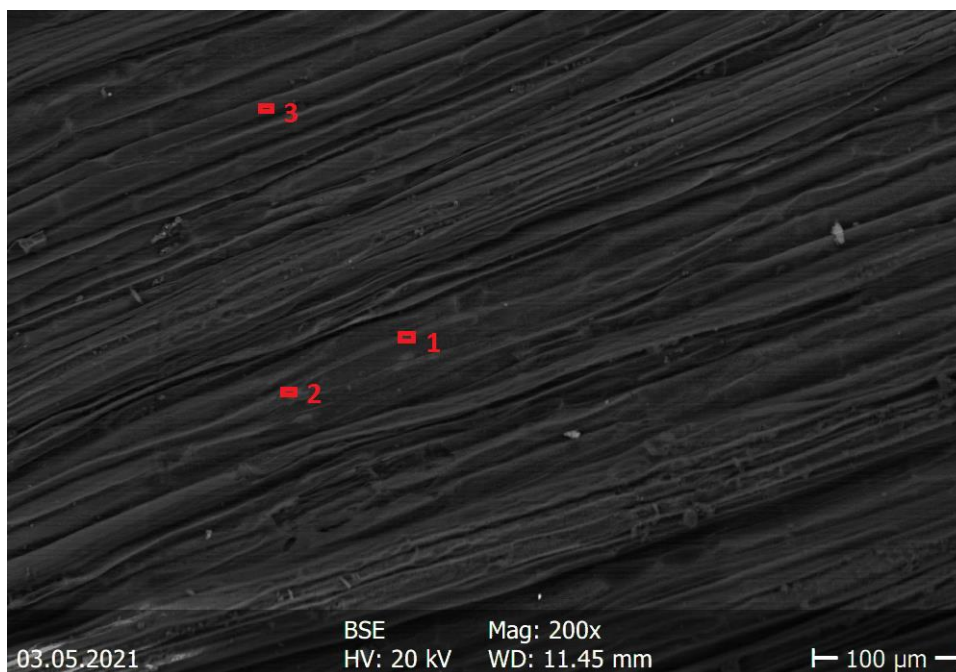


19. ábra: Riolitos vattakorongon termett kukorica levelének BSE felvétele és kettes pontjának EDS spektruma

11. táblázat: A 19. ábrán számozott mérések eredményei tömegszázalékban

	C	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
1	77,8	15,49	1,16	0,12	0,19	1,58	0,46	0,26	2,76	0,19
3	76,76	14,78	1,39	-	-	2,31	0,77	0,25	3,74	-

A 20. ábra a sima vattakorongon termett kukorica levelének BSE felvételét mutatja, a 12. táblázat pedig az itt jelölt pontokon végzett mérések eredményeit. Bár az egyes és kettes mérés történt egy rost mentén, itt eltérő elemkoncentrációkat figyelhetünk meg. Az O- és Na-tartalom kivételével az egyes pont inkább a hármas ponthoz közeli értékeket mutat. A kettes pontban kiemelkedő a Mg, P, Cl, K és Ca tartalom is.

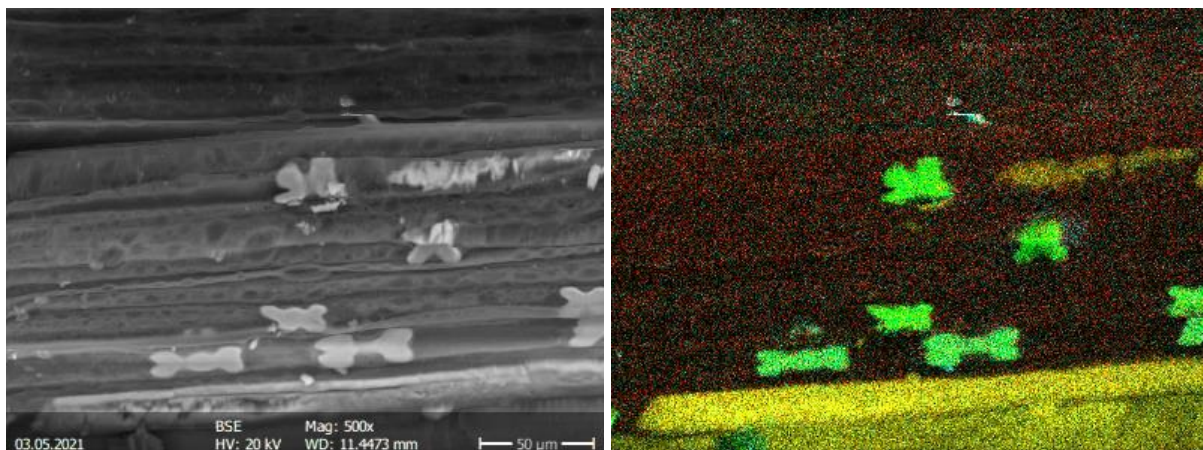


20. ábra: Sima vattakorongon termett kukorica levelének BSE felvétele

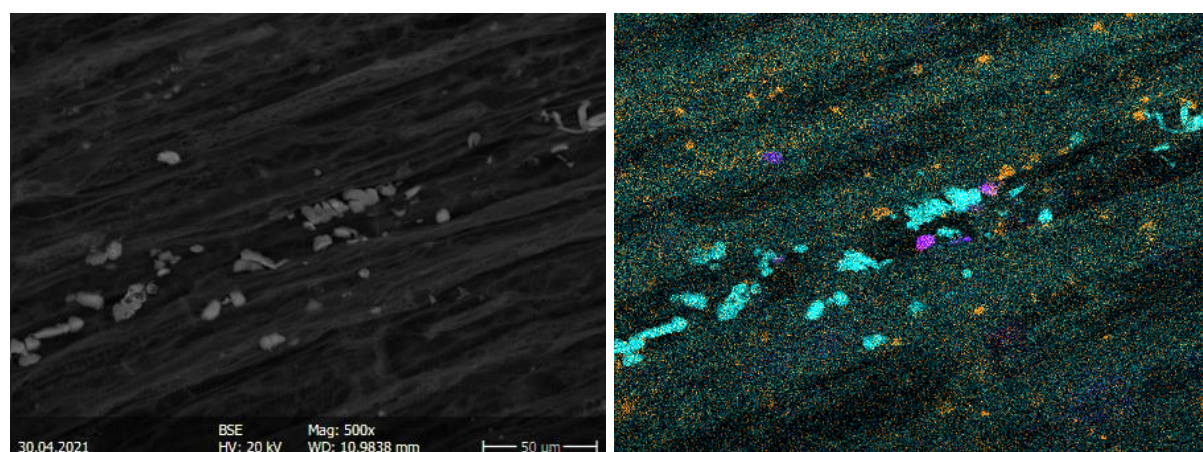
12. táblázat: A 20. ábrán számozott mérések eredményei tömegszázalékban

	C	O	Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca
1	76,56	17,56	0,35	1,91	0,14	1,20	0,26	0,69	1,05	0,27
2	78,17	13,66	-	2,78	0,07	2,03	0,27	0,93	1,63	0,47
3	79,22	14,95	-	1,87	0,15	1,30	0,26	0,86	1,06	0,33

Egyes kémiai elemek eloszlását is meghatározhatjuk az adott felületen, ez az elemtérkép. Szerves mintákon ez nehezebb, mert az elektronnyaláb elpárologtatja a mátrixot, de a 21. és 22. ábrán egy-egy sikeres elemtérképet láthatunk. Ezek az eredmények jól szemléltetik a mineralizáció jelenlétét és hatását, az XRD által észlelt fázisok helye és eloszlása is kimutatható a növényi szerves mátrixban.



21. ábra: Andezites talajban termett kukorica levelének BSE felvétele és elemtérképe (piros-Mg, sárga-K, kék-Ca)



22. ábra: Sima talajban termett kukorica levelének BSE felvétele és elemtérképe (lila-Si, kék-K, narancs-Ca)

A 13. táblázatban az MP-OES vizsgálat összesített eredményeit láthatjuk mg/l-ben kifejezve. A Ca, K, Mn, Na, Si és Sr értékei minden esetben magasabbak a talajban, mint a vattakorongon termett kukoricákban. Sima és andezites levél esetében a talajban termett növényben magasabb az Al-koncentráció, viszont a riolitos mintában ez pont fordítva van, itt is tapasztaljuk a legnagyobb Al értéket. Ugyanezt mondhatjuk el a Ba, Cu és Fe esetében is. A K és Na elemeknél figyelhetjük meg leginkább az adalékok hatását (mivel mind a riolit, mind az andezit bőséges K-forrás, az andezit Na-forrás), és azt is észrevehetjük, hogy ez a hatás a talajban nőtt mintákon jóval intenzívebb, mint a vattakorongon, bár a Na-nál kisebb a kettő közötti különbség.

13. táblázat: Az MP-OES vizsgálat eredményei

	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr
sim levél talaj	0,16	0,12	16,04	<0,01	0,30	101,76	3,54	0,12	9,30	6,90	0,20
sim levél pamacs	0,12	0,02	2,54	<0,01	0,24	24,18	4,78	0,04	8,50	0,30	0,02
and levél talaj	0,32	0,10	12,92	0,02	0,30	117,04	3,82	0,12	11,88	7,06	0,14
and levél pamacs	0,06	0,02	2,78	<0,01	0,16	30,18	3,58	0,10	8,16	2,02	0,02
rio levél talaj	0,22	0,10	15,86	0,02	0,28	137,52	4,40	0,22	10,96	2,16	0,18
rio levél pamacs	0,90	0,12	1,52	0,04	1,56	31,68	2,38	0,08	9,30	1,06	0,02

6. EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

A vizsgált minták közül az élő talajban nőtt növényeken egyértelműen kimutatható volt az adalékok hatása, sokkal magasabb fokú mineralizációt tapasztalhattunk, mint a kezeletlen minták esetében. Változatos K-, Ca- és Si-biomineralizációt figyelhetünk meg.

A vattapamacson termett kukoricák ezzel szemben nem termeltek annyi kristályos anyagot, de az elemfelvételben itt is kimutatható a kezelés hatása. Ez bizonyítja a nitrifikáló baktériumok fontosságát, amik a talajban vannak jelen és állítanak elő nitrátokat, a vattakorong mikrobiom-hiányában ezek a növényekben sem voltak jelen.

Bár a kezeletlen mintákban is jelen volt a niter, az adalékok leginkább a K- és N-felvételt serkentették, így a KNO_3 -nak több, még természetben nem előforduló formáját is megfigyelhettük. A különböző KNO_3 előfordulások elemi celláinak jellemzőit az 14. táblázatban összesítettem. Felvetődik a kérdés, hogy ezek nem szárítás során keletkeztek-e, de a felhasználást és hasznosítást ez nem befolyásolja, mert a 40 °C-os szárítószekrény hőmérsékletét egy forróbb nyári nap is biztosítani tudja. A K helyére NH_3 is beépülhet (Holden és Dickinson, 1974), ez további részletes vizsgálatokat is kilátásba helyez.

14. táblázat: Különböző KNO_3 előfordulások elemi celláinak jellemzői (Freney és társai, 2009 alapján)

	niter	gamma- KNO_3
rendszer	ortorombos	hexagonális
a (Å)	5,4142	5,4325
b (Å)	9,1659	=a
c (Å)	6,4309	8,8255
z	4	3
térfogat (Å ³)	319,14	225,56
sűrűség (g/cm ³)	2,104	2,233

A SEM-EDS eredmények alapján a növény belsejében növekvő alakzatok egységes orientációt követnek, a rostok mentén és a hánccsedények falán találhatjuk meg őket. Ez bizonyítja, hogy képződésük a szerves anyaghoz kötött.

A felvett elemek és belőlük alkotott ásványok jelentős része vízben oldható, kivonható, ezt az áztatásos kísérlet is alátámasztja. Ezekben az eredményekben a Sr és Mn is megjelenik, amiket ásványtanilag nem észleltünk, magasabb értékük a talajban nőtt mintákhoz, így talajbaktériumokhoz köthető. Az így kinyert KNO_3 műtrágyaként is hasznosítható lehet, bár nem közelíti meg az iparban termelt mennyiségeket, de előállítása és kivonása egyszerűbb, kezenfekvőbb és jóval környezetbarátabb folyamat.

A maradék anyagunk tisztított cellulóz, amit akár papírgyártáshoz vagy egyéb vegyipari eljáráshoz is fel lehetne használni, pl. szűrőanyagok (*Mrabate és társai, 2020*) vagy katalizátor hordozó felületek előállításához (*Sikora és társai, 2021*).

Az általam végzett kísérlet és analitikai eredményei tulajdonképpen egy több évezredes gyakorlat tudományos alapjait is előtérbe hozzák. A takarmánynövények talajba való visszazántása a mineralizált vízzel oldható elemek felszabadulása által képes a termékenységet növelni. Másrészt a textilszálak – len és kender – előállítása során az áztatás folyamata a mineralizált részek eltávolításához és ezáltal a cellulóz finomításához szükséges.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásom során kísérleti növényi anyagokat állítottam elő, termőtalajba ültetett kukoricát kezeltem riolit és andezit nanoőrölt szuszpenziójával egy desztillált vizes kontrollcsoporttal párhuzamosan, majd ezt pamut vattakorongokon ismételttem meg. Ezeket vizsgáltam kémiai, mikroszerkezeti és ásványtani összetétel szempontjából.

A termőtalaj XRD vizsgálata során kvarcot, kalcitot, ortoklász és albitot azonosítottam, agyagfrakciója jelentős amorftartalommal rendelkezett, duzzadó agyagásványok, illit és kaolinit volt jelen benne.

A fiatal növényeket kiszárítottam és külön vizsgáltam levelüket és gyökereiket. Az XRD eredmények alapján a vattakorongos csoport kevesebb elemet vett fel, míg a talajon nőtt növények több kristályos anyagot tartalmaztak. A legintenzívebb biomineralizáció a levélben történt, cristobalit és többféle K-nitrát is jelentős mennyiségben fejlődtek ki, amiket XRD segítségével azonosítottam.

SEM-EDX vizsgálattal a növényi anyagban a rostok mentén és a háncsedények falán képződött kristályokat figyeltem meg.

A biomineralizált anyagok jelentős része vízzoldható, ezért desztillált vízben kiáztatást végeztem, a keletkező oldatban pedig megtaláltam az XRD és SEM+EDX által jelzett kationokat, illetve egyéb felvett tápelemeket is.

Kutatásom eredményeképp kijelenthetjük, hogy a felhasznált andezit és riolit kőzetőrlemények hatása a biomineralizáció segítségével jól kimutatható. A felvett tápelemek jelentős része vízzoldható formában van jelen, ezeket ásványokhoz is lehet kötni. Ezt a tulajdonságot a későbbi gyakorlati alkalmazások során több szempontból is kihasználhatjuk.

8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Kristály Ferencnek, aki szakértelmével és hasznos tanácsaival lehetővé tette dolgozatom elkészültét, Móricz Ferencnek az XRF mérésekben, Márkus Izabella Rebekának és Dr. Tóth Mártonnak a kőzetőrlemények előkészítésében és az MP-AES mérésekben és Debus Déliának a minták előkészítésében nyújtott segítségével.

A dolgozatban ismertetett kutatómunka a "Tématerületi Kiválósági Program 2020 Nemzeti Kihívások Alprogramjában" támogatást nyert „Társadalmi hasznosság növelő fejlesztések a hazai felszín alatti természeti erőforrások hatékonyabb kiaknázása és hasznosítása területén” című projekt negyedik, „Smart Mineral” moduljának keretein belül készült.

9. FELHASZNÁLT IRODALOM

ARNOTT, H., J. (1982): Three Systems of Biomineralization in Plants with Comments on the Associated Organic Matrix (Biological Mineralization and Demineralization, ed. G.H. Nancollas, 199-218.)

BALARAM, V. (2020): Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry (MP-AES) and its Applications – A Critical Review (Microchemical Journal, 105483)

ÇELİK, H., ASIK, B. B., GÜREL, S. ÉS KATKAT, A. V. (2010): Effects Of Potassium and Iron on Macro Element Uptake of Maize (Zemdirbyste-Agriculture vol. 97, NO. 1., 11-21.)

ÇELİK, H., KATKAT, A. V., ASIK, B. B. AND TURAN, M. A. (2014): Effect of Foliar-applied Humic Acid to Dry Weight and Mineral Nutrient Uptake of Maize Under Calcareous Soil Conditions (Communication in Soil Science and Plant Analysis, 42:1, 29-38.)

CHEAVIN, W. H. S. (1938): The crystals and cystoliths found in plant cells. Part I. Crystals. (Microscope 2: 155-158.)

ENSIKAT, H., WEIGEND, M. (2019): EDX and Raman spectroscopy reveal the unexpected complexity of plant biomineralisation (Microscopy, Electron and Ion Microscopy, December)

FÄSSLER, E., ROBINSON, B. H., GUPTA S. K. ÉS SCHULIN R. (2010): Uptake and Allocation of Plant Nutrients and CD in Maize, Sunflower and Tobacco Growing on Contaminated Soil and the Effect of Soil Conditioners under Field Conditions (Nutr Cycl Agroecosyst, (2010) 87:339–352.)

FRENEY, E., J., GARVIE, L., A., J., GROU, T., L. ÉS BUSECK, P., R. (2009): Growth and single-crystal refinement of phase-III potassium nitrate, KNO_3

GALBÁCS, G., ILISZ, I., FELINGER, A. ÉS CSÓKA, B. (2013): Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához (Szegedi Tudományegyetem, Pécsi Tudományegyetem, 2012) 83-85.

GYURCSIK, B., KISS, T., SÓVÁGÓ, I., VÁRNAGY, K. (2010): Bioszervetlen kémia (Elektronikus tananyag; 5.5)

HAO, H., YOU-LU, B., LI-PING, Y., QING-BO, K., YAN-LI, L., LEI, W. AND ZHI-YONG, W. (2010): Response of Element Distribution of Various Organs of Maize to Fertilizer Application (Agricultural Sciences in China, 9(3): 401-407.)

HEGMAN, N., PEKKER, P., KRISTÁLY, F. ÉS VÁCZI, T. (2011): Nanometrológia. (Miskolci Egyetem, Miskolc, 2011) 32-33, 35-36, 59, 147-148, 182.

HOLDEN, J., R. ÉS DICKINSON, C., W. (1974): Crystal Structures of Three Solid Solution Phases of Ammonium Nitrate and Potassium Nitrate (Naval Surface Weapons Center, White Oak, Maryland 20910)

LATSHAW, W. L. ÉS MILLER, E. C. (1924): Elemental Composition of the Corn Plant (Journal of Agricultural Research, Vol. XXVII, No. 11, Washington, 849-854.)

MRABATE, B., E., UDAYAKUMAR, M., CSISZÁR, E., KRISTÁLY, F., LESKÓ, M., SOLYAI-SIPOS, L., SCABIKOWSKI, M. ÉS NÉMETH, Z. (2020): Development of bacterial cellulose– ZnO –MWCNT hybrid membranes: a study of structural and mechanical properties (R. Soc. Open Sci. 7: 200592)

PENTECOST, A. (1980): Calcification in plants (Int. Rev. Cytol. 62: 1-27.)

SÍPEKI, L. (2018): A mádi talaj szőlőgyökérre gyakorolt hatásainak vizsgálata kémiai elemek alapján (TDK dolgozat, Miskolci Egyetem, 2018)

SIPEKI, L. (2019): Kémiai elemek a szőlő részeiben, összefüggésük a talaj és kőzet összetételével a mádi Király-hegy egy dűlőjének példáján (TDK dolgozat, Miskolci Egyetem, 2019)

SIKORA, E., KATONA, K., K., MURÁNSZKY, G., BÁNHIDI, O., KRISTÁLY, F., SZABÓ, T., J., WINDISCH, M., FISER, B. ÉS VANYOREK, L. (2021): Cellulose-based catalyst design for efficient chlorate reduction (Arabian Journal of Chemistry 14, 103202)

TSUKIMURA, K., MIYOSHI, Y., TAKAGI, T., SUZUKI, M. ÉS WADA, S. (2021): Amorphous nanoparticles in clays, soils and marine sediments analyzed with a small angle X-ray scattering (SAXS) method (Sci Rep 11, 6997)

WENGER, K., GUPTA, S. K., FURRER, G. ÉS SCHULIN, R. (2002): Zinc Extraction Potential of Two Common Crop Plants, *Nicotiana Tabacum* and *Zea Mays* (Plant and Soil 242: 217–225.)